

SAD
6
12-4-02

IN THE UNITED STATES PATENT AND TRADEMARK OFFICE

In re application of: Seita et al.

Serial No. 10/027,919

Group No.: 1741

Filed: December 20, 2001

Examiner: ~~Not Yet Assigned~~ WongFor: ELECTROLYTIC COPPER PLATING SOLUTION AND METHOD
FOR CONTROLLING THE SAMEAssistant Commissioner for Patents
Washington, D.C. 20231

TRANSMITTAL OF CERTIFIED COPY

Attached please find the certified copy of the foreign application from which priority is claimed for this case:

Country: Japan
Application Number: 2000-387865
Filing Date: 20 December 2000

WARNING: "When a document that is required by statute to be certified must be filed, a copy, including a photocopy or facsimile transmission of the certification is not acceptable." 37 C.F.R. 1.4(f) (emphasis added).

Reg. No. 33,860

Tel. No. (617) 523-3400

SIGNATURE OF PRACTITIONER

Peter F. Corless

(type or print name of practitioner)

Edwards & Angell, LLP
Dike, Bronstein, Roberts & Cushman, IP Group
P.O. Box 9169
P.O. Address
Boston, Massachusetts 02209

NOTE: "The claim to priority need be in no special form and may be made by the attorney or agent, if the foreign application is referred to in the oath or declaration, as required by § 1.63." 37 C.F.R. 1.55(a).

CERTIFICATE OF MAILING (37 C.F.R. 1.8a)

I hereby certify that this paper (along with any paper referred to as being attached or enclosed) is being deposited with the United States Postal Service on the date shown below with sufficient postage as first class mail in an envelope addressed to the Assistant Commissioner for Patents, Washington, D.C. 20231.

Date: 8/21/02

Deanna M. Rivernider

(type or print name of person mailing paper)

Deanna M. Rivernider
Signature of person mailing paper

日本国特許庁
JAPAN PATENT OFFICE

別紙添付の書類に記載されている事項は下記の出願書類に記載されている事項と同一であることを証明する。

This is to certify that the annexed is a true copy of the following application as filed with this Office

出願年月日
Date of Application:



2000年12月20日

出願番号

Application Number:

特願2000-387865

[ST.10/C]:

[JP2000-387865]

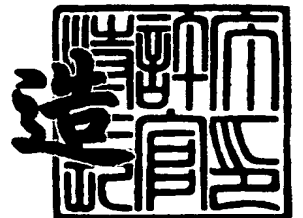
出願人
Applicant(s):

日本リーロナル株式会社

2002年 3月15日

特許庁長官
Commissioner,
Japan Patent Office

及川耕造



出証番号 出証特2002-3016978

【書類名】 特許願
 【整理番号】 NP-18-8
 【あて先】 特許庁長官 殿
 【発明者】

【住所又は居所】 埼玉県大宮市吉野町 2-269-4 日本リーロナル
 株式会社技術研究所内

【氏名】 清田 優

【発明者】

【住所又は居所】 埼玉県大宮市吉野町 2-269-4 日本リーロナル
 株式会社技術研究所内

【氏名】 土田 秀樹

【発明者】

【住所又は居所】 埼玉県大宮市吉野町 2-269-4 日本リーロナル
 株式会社技術研究所内

【氏名】 林 慎二郎

【特許出願人】

【識別番号】 591138566

【氏名又は名称】 日本リーロナル株式会社

【代理人】

【識別番号】 100073139

【弁理士】

【氏名又は名称】 千田 稔

【選任した代理人】

【識別番号】 100101281

【弁理士】

【氏名又は名称】 辻永 和徳

【選任した代理人】

【識別番号】 100112586

【弁理士】

【氏名又は名称】 橋本 幸治

【手数料の表示】

【予納台帳番号】 011796

【納付金額】 21,000円

【提出物件の目録】

【物件名】 明細書 1

【物件名】 図面 1

【物件名】 要約書 1

【プールの要否】 要

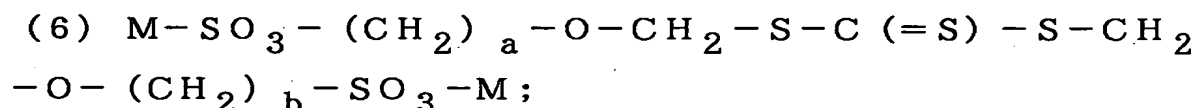
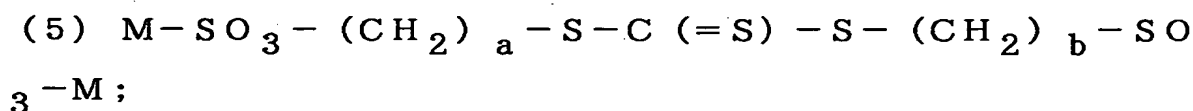
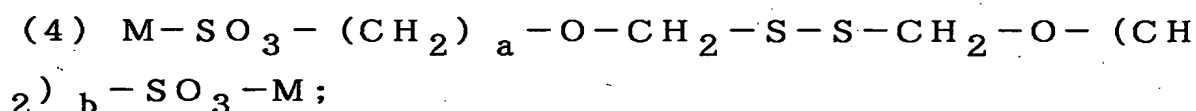
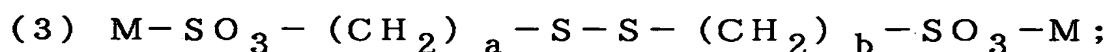
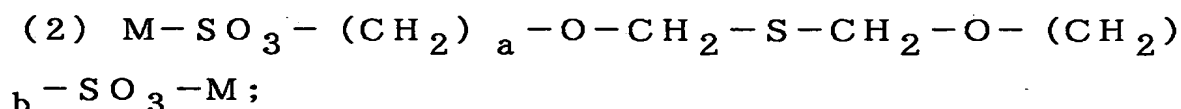
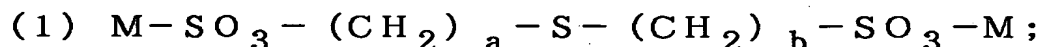
【書類名】 明細書

【発明の名称】 電解銅めっき液および電解銅めっき液の管理方法

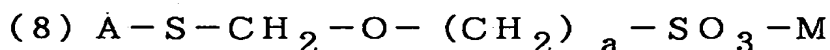
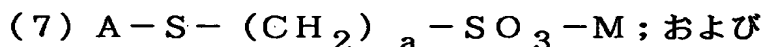
【特許請求の範囲】

【請求項1】 $-X-S-Y-$ 構造（式中、XおよびYはそれぞれ独立して、水素原子、炭素原子、硫黄原子、窒素原子および酸素原子からなる群から選択される原子であり、XおよびYは炭素原子の場合のみ同一となりうる。）を有する化合物、およびチオール反応性化合物を含む電解銅めっき液。

【請求項2】 $-X-S-Y-$ 構造（式中、XおよびYはそれぞれ独立して、水素原子、炭素原子、硫黄原子および窒素原子からなる群から選択される原子であり、XおよびYは炭素原子の場合のみ同一となりうる。）を有する化合物が



（式（1）～（6）中、 $a, b = 3 \sim 8$ の整数であり；Mは水素又はアルカリ金属元素である）



（式（7）および（8）中、 $a = 3 \sim 8$ の整数であり；Mは水素又はアルカリ金属元素であり；Aは水素原子、炭素数1～10のアルキル基、アリール基、1～6個の窒素原子と1～20個の炭素原子と複数の水素原子とにより構成される鎖状または環状アミン化合物、または1～2個の硫黄原子と1～6個の窒素原子と1～20個の炭素原子と複数の水素原子とにより構成される複素環化合物のい

ずれかである)

からなる群から選択される化合物である請求項1記載の電解銅めっき液。

【請求項3】 $-X-S-Y-$ 構造を有する化合物が電解銅めっき液中に $0.1 \sim 100 \text{ mg/L}$ の量で存在することを特徴とする請求項1記載の電解銅めっき液。

【請求項4】 チオール反応性化合物が、脂肪族、脂環式化合物、芳香族または複素環式化合物のカルボン酸、ペルオクソ酸、アルデヒドおよびケトン、並びに過酸化水素からなる群から選択される1以上である請求項1～3の何れか1項記載の電解銅めっき液。

【請求項5】 チオール反応性化合物が、電解銅めっき液中に $1.0 \times 10^{-4} \sim 1.0 \times 10^{-1} \text{ mol/L}$ の量で存在することを特徴とする請求項4記載の電解銅めっき液。

【請求項6】 請求項1～5の何れか1項記載の電解銅めっき液を用いて基体を電解銅めっきする方法。

【請求項7】 基体がプリント配線板またはウエハーである請求項6記載の電解銅めっき方法。

【請求項8】 基体がスルーホールまたはビアホールを有するものである請求項7記載の電解銅めっき方法。

【請求項9】 請求項6～8の何れか1項記載の方法によって得られる複合材料。

【請求項10】 $-X-S-Y-$ 構造（式中、XおよびYはそれぞれ独立して、水素原子、炭素原子、硫黄原子、窒素原子および酸素原子からなる群から選択される原子であり、XおよびYは炭素原子の場合のみ同一となりうる。）を有する化合物を含む電解銅めっき液の管理方法であって、前記電解銅めっき液にチオール反応性化合物を添加し、該めっき液中の $-X-S-$ 構造を有する化合物の濃度を $1.0 \mu\text{mol/L}$ 以下にすることを特徴とする前記管理方法。

【請求項11】 $-X-S-Y-$ 構造（式中、XおよびYはそれぞれ独立して、水素原子、炭素原子、硫黄原子および窒素原子からなる群から選択される原子であり、XおよびYは炭素原子の場合のみ同一となりうる。）を有する化合物が

- (1) $M-SO_3-(CH_2)_a-S-(CH_2)_b-SO_3-M$;
- (2) $M-SO_3-(CH_2)_a-O-CH_2-S-CH_2-O-(CH_2)_b-SO_3-M$;
- (3) $M-SO_3-(CH_2)_a-S-S-(CH_2)_b-SO_3-M$;
- (4) $M-SO_3-(CH_2)_a-O-CH_2-S-S-CH_2-O-(CH_2)_b-SO_3-M$;
- (5) $M-SO_3-(CH_2)_a-S-C(=S)-S-(CH_2)_b-SO_3-M$;
- (6) $M-SO_3-(CH_2)_a-O-CH_2-S-C(=S)-S-CH_2-O-(CH_2)_b-SO_3-M$;

(式(1)～(6)中、 a 、 $b=3\sim 8$ の整数であり； M は水素又はアルカリ金属元素である)

- (7) $A-S-(CH_2)_a-SO_3-M$ ；および
- (8) $A-S-CH_2-O-(CH_2)_a-SO_3-M$

(式(7)および(8)中、 $a=3\sim 8$ の整数であり； M は水素又はアルカリ金属元素であり； A は水素原子、炭素数1～10のアルキル基、アリール基、1～6個の窒素原子と1～20個の炭素原子と複数の水素原子とにより構成される鎖状または環状アミン化合物、または1～2個の硫黄原子と1～6個の窒素原子と1～20個の炭素原子と複数の水素原子とにより構成される複素環化合物のいずれかである)

からなる群から選択される化合物である請求項10記載の電解銅めっき液の管理方法。

【請求項12】 チオール反応性化合物が、脂肪族、脂環式化合物、芳香族または複素環式化合物のカルボン酸、ペルオクソ酸、アルデヒドおよびケトン、並びに過酸化水素からなる群から選択される1以上である請求項10または11記載の電解銅めっき液の管理方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】

本発明は、硫黄原子を含む特定の化合物およびチオール反応性化合物を含む電解銅めっき液、該電解銅めっき液を用いた電解銅めっき方法、および前記硫黄原子を含む化合物の特定の分解物を指標とした前記電解銅めっき液の管理方法に関する。

【0002】

【従来の技術】

近年、パーソナルコンピュータをはじめとする電子機器の高性能化、小型化に対応するため、プリント配線板の高密度化、薄型化が強く求められている。そのような要求に答える手法の一つとして、一層ごとにパターンを形成し、逐次積層を行なうビルドアップ工法を用いて製造される多層プリント配線板（ビルドアッププリント配線板）が使用されるようになっている。

このようなビルドアッププリント配線板においては、近年、プリント配線板の有効面積を増加させることができ、従来法によるMVH内壁面のみのめっきと比べて、より直径の小さいMVHであっても十分な電氣的接続が得られ、プリント配線板の小型化、高密度化に有効であるビアフィリング（V i a - f i l l i n g）と呼ばれる、MVH全体を導電体で充填し、ビルドアッププリント配線板の隣接する層間の電氣的接続を行なう方法が開発されている。

【0003】

ビアフィリング方法としては、導電性ペーストを印刷法によりMVHに充填する方法、MVHの底面の導体層のみを活性化して、無電解銅めっきを選択的に積み上げる方法、および電解銅めっきによる方法等が発表されている。

しかし、導電性ペーストは銅と有機物の混合体であるため金属銅と比較して導電率が低く、小径のMVHでは十分な電氣的接続が困難となり、プリント配線板の小型化、高密度化に対して有効な方法とは言えない。また、印刷法による充填は、粘性のあるペーストを、直径が小さく貫通していない穴に充填することが必要となるが、ペーストの粘性のために、空間を残さず完全に充填するのは困難である。また、無電解銅めっきを用いる方法は、MVH充填物が導電性の高い金属銅析出物である点で導電性ペースト法より優れているが、めっき皮膜の析出速度が遅く生産性に問題がある。一般的な高速型無電解銅めっき浴を用いた場合、め

つき皮膜の析出速度は $3\mu\text{m}/\text{hr}$ 程度であるが、これを用いて直径 $100\mu\text{m}$ 、深さ $100\mu\text{m}$ の典型的なBVHの内部を銅めつきで充填する場合、30時間以上を要することとなり非常に生産性が悪い。

【0004】

これに対して、電解銅めつきはめつき皮膜の析出速度が $10\sim50\mu\text{m}/\text{hr}$ と速いため、無電解銅めつきに対し大幅な時間短縮が可能となるので、MVHへの電解銅めつきの応用が期待されていた。しかし、MVH内面の全てに銅を析出させる場合、空隙を残すことなくMVH内部を銅で充填するためには、MVH内の底面付近での析出速度が開口部での析出速度より速くなる必要がある。底面付近の析出速度が開口部の析出速度と同じもしくは遅い場合には、MVHが充填されないか、またはMVH内部の銅めつき充填が完了する以前に開口部がふさがって、内部に空隙を残すことになり、いずれの場合であっても、実用に耐えないものとなる。

【0005】

従来は、MVH内の底面付近の析出速度を促進させるために、硫黄原子を含む特定の化合物を含む電解銅めつき浴が使用され、電解条件としては含リン銅陽極のような可溶性陽極を用いた直流電解が一般的であった。しかし、この方法では、建浴直後は良好なMVH充填性能を示すが、経時的に電解銅めつき浴が不安定化し、建浴から一定期間経過後には、電解銅めつき層の形成において粒塊を生じさせてめつき外観を悪化させたり、ビアのフィルド性を不安定にする等の問題が生じていた。この原因については、理論的に明らかとなっておらず、経験的にも、前記特定化合物を含むめつき液の不安定さを改善するような電解銅めつき液の管理方法、また、該不安定さが改善された電解銅めつき液は明らかとはなっていない。

【0006】

【発明が解決しようとする課題】

本発明は、このような事情に鑑みてなされたものであって、硫黄原子を含む特定の化合物を含む電解銅めつき液であって、めつき外観の悪化を生じさせず、フィルドビアの形成にも適した電解銅めつき液を提供すること、および該めつき液

を用いた電解銅めっき方法を提供することを目的とする。

また、本発明は、硫黄原子を含む特定の化合物を含む電解銅めっき液にチオール反応性化合物を添加し、前記硫黄原子を含む特定の化合物の特定構造の分解物の濃度を一定以下にすることにより、めっき外観の悪化を生じさせず、また、フィルドピアの形成にも適した電解銅めっき液の管理方法を提供することを目的とするものである。

【0007】

【課題を解決するための手段】

本発明は、 $-X-S-Y-$ 構造（式中、XおよびYはそれぞれ独立して、水素原子、炭素原子、硫黄原子、窒素原子および酸素原子からなる群から選択される原子であり、XおよびYは炭素原子の場合のみ同一となりうる。）を有する化合物、およびチオール反応性化合物を含む電解銅めっき液に関する。また、本発明は、前記電解銅めっき液を用いた電解銅めっき方法に関する。

さらに、本発明は、 $-X-S-Y-$ 構造（式中、XおよびYはそれぞれ独立して、水素原子、炭素原子、硫黄原子、窒素原子および酸素原子からなる群から選択される原子であり、XおよびYは炭素原子の場合のみ同一となりうる。）を有する化合物を含む電解銅めっき液の管理方法であって、前記電解銅めっき液にチオール反応性化合物を添加し、該めっき液中の $-X-S-$ 構造を有する化合物の濃度を $1.0 \mu\text{mol/L}$ 以下にすることを特徴とする前記管理方法に関する。

【0008】

【発明の実施の形態】

本発明で使用される電解銅めっき液は、銅を電解めっきできるものであれば任意の浴液が使用可能であり、例えば、硫酸銅めっき液、シアン化銅めっき液、ピロリン酸銅めっき液などが挙げられるがこれらに限定されるものではない。好ましくは、電解銅めっき液は硫酸銅めっき液である。以下、電解銅めっき液として、硫酸銅めっき液を代表例として挙げて説明する。なお、他のめっき液の組成、成分等は、本明細書における硫酸銅めっき液に関する以下の記載および公知文献等から当業者が容易に決定できる範囲のものである。

【0009】

本発明の電解銅めっき液は、 $-X-S-Y-$ 構造を有する化合物を含む。好ましくは、前記化合物の構造中のXおよびYはそれぞれ独立して、水素原子、炭素原子、窒素原子、硫黄原子および酸素原子からなる群から選択される原子であり、本明細書においては、便宜上、上記化合物を硫黄含有化合物と呼ぶ。より好ましくは、XおよびYはそれぞれ独立して、水素原子、炭素原子、窒素原子および硫黄原子からなる群から選択される原子であり、さらにより好ましくは、XおよびYはそれぞれ独立して、水素原子、炭素原子および硫黄原子からなる群から選択される原子であり、XおよびYは炭素原子の場合のみ同一となりうる。

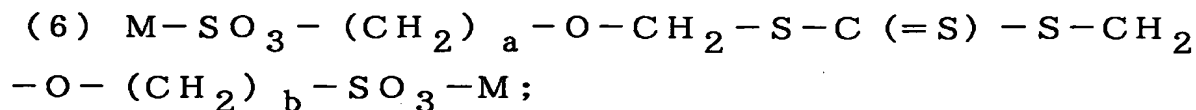
なお、上述の式 $-X-S-Y-$ においては、Sは原子価2であることを示すが、XおよびY原子まで原子価2であることを意味するのではなく、XおよびY原子はその原子価に応じて任意の他の原子と結合し得ることを表したものである。例えば、Xが水素の場合には $H-S-Y-$ なる構造を有することになる。

【0010】

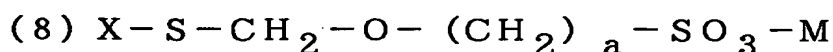
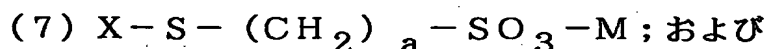
より好ましくは、硫黄含有化合物は、さらに、分子内にスルホン酸基またはスルホン酸のアルカリ金属塩である基を有する化合物である。スルホン酸基またはそのアルカリ金属塩は該分子内に1以上存在することができる。

さらにより好ましくは、硫黄含有化合物としては、分子内に $-S-CH_2O-R-SO_3M$ 構造を有する化合物、または分子内に、 $-S-R-SO_3M$ 構造を有する化合物（式中、Mは水素又はアルカリ金属原子、Rは炭素原子3～8個を含むアルキル基である）が挙げられる。さらにより好ましくは、硫黄含有化合物としては、以下（1）～（8）の構造を有する化合物が挙げられる。

- (1) $M-SO_3-(CH_2)_a-S-(CH_2)_b-SO_3-M$;
- (2) $M-SO_3-(CH_2)_a-O-CH_2-S-CH_2-O-(CH_2)_b-SO_3-M$;
- (3) $M-SO_3-(CH_2)_a-S-S-(CH_2)_b-SO_3-M$;
- (4) $M-SO_3-(CH_2)_a-O-CH_2-S-S-CH_2-O-(CH_2)_b-SO_3-M$;
- (5) $M-SO_3-(CH_2)_a-S-C(=S)-S-(CH_2)_b-SO_3-M$;



上記、式(1)～(6)においては、式中、 $a, b = 3 \sim 8$ の整数であり；Mは水素又はアルカリ金属元素である。



上記、式(7)および(8)においては、式中、 $a = 3 \sim 8$ の整数であり；Mは水素又はアルカリ金属元素であり；Xは水素原子、炭素数1～10のアルキル基、アリール基、1～6個の窒素原子と1～20個の炭素原子と複数の水素原子とにより構成される鎖状または環状アミン化合物、または1～2個の硫黄原子と1～6個の窒素原子と1～20個の炭素原子と複数の水素原子とにより構成される複素環化合物のいずれかである。

【0011】

硫黄含有化合物は一般に光沢剤として使用されるが、他の目的のために使用される場合も本発明の範囲に包含される。硫黄含有化合物が使用される場合には、1種類のみを使用しても2種類以上を混合して使用してもよい。

【0012】

硫黄含有化合物が光沢剤である場合には、光沢剤は、例えば、0.1～100 mg/L、好ましくは0.5～10 mg/Lの範囲で使用することができる。めっき液中の濃度が0.1 mg/L以下の場合には、銅めっき皮膜の成長を助ける効果が得られない。また、100 mg/Lを越える場合であっても、それに見合う効果の向上はほとんど得られないので、経済的観点から好ましくない。硫黄含有化合物を光沢剤以外の目的で使用する場合に、その使用量の好適な範囲は当業者が適宜決定することのできる事項である。

【0013】

本発明者らは、上記硫黄含有化合物 X-S-Y の単結合が切断されて生じた分解物である X-S^- 、または Y-S^- 化合物の増加が電解銅めっきにおけるピアの充填能およびめっき外観の悪化を招くことを見出した。ここで、上記硫黄含有化合物においては、XおよびYは交換可能であり、例えば、上記光沢剤

(1) $M-SO_3-(CH_2)_a-S-(CH_2)_b-SO_3-M$ の場合には、前記分解物として、 $M-SO_3-(CH_2)_a-S^-$ 、または $^-S-(CH_2)_b-SO_3-M$ が生じるものと考えられるが、このいずれを $-X-S^-$ または $-Y-S^-$ としても良い。よって、本明細書においては、便宜上、硫黄含有化合物の分解物を「 $-X-S^-$ 」と表す。

【0014】

また、電解銅めっき液中に含まれる $-X-S^-$ 化合物は、硫黄含有化合物 $-X-S-Y-$ の $X-S$ または $S-Y$ の単結合が切断されただけで、分子中の他の部分は分解されていない構造の化合物であっても良いし、該分解物が「 $X-S^-$ 」構造を保持しつつ、 X に結合する部分がさらに分解された化合物であっても良く、これらの化合物の複数種類の混合物であっても良い。

【0015】

硫黄含有化合物の分解物である「 $-X-S^-$ 」構造を有する化合物の濃度は、任意の公知の方法により測定可能であり、例えば、高速液体クロマトグラフィー等のような方法が挙げられるがこれらに限定されるものではない。高速液体クロマトグラフィーが使用される場合には、めっき液を直接に、高速液体クロマトグラフィーにかけても良いし、測定を妨げる夾雑物が存在する場合には、あらかじめ夾雑物を除去するなどの処理を行った後に、該処理を行っても良い。

$-X-S^-$ 化合物が単一種類の場合には、該単一の化合物の濃度が「 $-X-S^-$ 」構造を有する化合物の濃度に該当し、 $-X-S^-$ 化合物が複数種類の混合物のである場合には、各化合物の濃度の合計が「 $-X-S^-$ 」構造を有する化合物の濃度に該当する。

また、電解銅めっき液中では、「 $-X-S^-$ 」化合物は、通常、金属イオン、ヒドロニウムイオンなどの陽イオンと対になって存在する。よって、本発明においては、「 $-X-S^-$ 」化合物の作用メカニズムを考えるような特定の場合を除き、「 $-X-S^-$ 」化合物には「 $-X-S-H$ 」構造の化合物も含まれる。

【0016】

理論に拘束されるのは望まないが、電解銅めっき液中で「 $-X-S^-$ 」構造を有する化合物が生じる主たるメカニズムとしては、例えば、含リン銅のような可

溶性陽極を使用すると、電解停止期間中に可溶性陽極と上記硫黄含有化合物が反応し、硫黄含有化合物の $S-X$ または $S-Y$ の単結合が切断されて「 $-X-S^-$ 」構造を有する化合物が生じることが考えられる。また、電解銅めっき処理中では、陰極において、上記硫黄含有化合物が電子を受け取り、 $S-X$ または $S-Y$ の単結合が切断されて「 $-X-S^-$ 」構造を有する化合物が生じることが考えられる。また、陽極においては、可溶性陽極から、 Cu が Cu^{2+} となるときに放出される電子を受け取り、上記硫黄含有化合物が「 $-X-S^-$ 」構造となることが考えられる。

【0017】

また、理論に拘束されるのは望まないが、「 $-X-S^-$ 」構造を有する化合物が電解銅めっきにおいて悪影響を与える作用メカニズムとしては、該化合物が金属イオン、例えば Cu^+ 、 Cu^{2+} とイオン結合し、この結合物が存在することにより、析出した金属が粒塊を形成して、密着性、耐熱性等に劣る金属層を形成し、また、光沢不良など、めっき外観の悪化を生じさせることとなるものと考えられる。また、フィルドビアの形成においても、前記分解物と金属イオンの結合物は、ビアの底部付近の金属析出速度を、ビア開口部での金属の析出速度と同程度またはそれ以下にすることにより、ビアのフィリングを不十分にし、または、ビアの形状等によっては、空隙を残したままビアを充填するという問題を生じさせるものと考えられる。

【0018】

本発明の電解銅めっき液の管理方法において、電解銅めっき液の管理項目となる $-X-S^-$ 構造を有する化合物の濃度としては、めっき外観の光沢性を艶消しにしないという観点からは、 $2.0 \mu\text{mol/L}$ 以下に維持することが好ましく、めっき外観を光沢性のあるものにするという観点からは、 $1.0 \mu\text{mol/L}$ 以下、より好ましくは $0.5 \mu\text{mol/L}$ に維持することがより好ましい。

【0019】

また、ビアのフィリング性を良好にするという観点からは、 $-X-S^-$ 構造を有する化合物の濃度を $0.15 \mu\text{mol/L}$ 以下に維持することが好ましく、より好ましくは、 $0.1 \mu\text{mol/L}$ 以下である。

【0020】

本発明の電解銅めっき液は、「チオール反応性化合物」を含む。該「チオール反応性化合物」とは、電解銅めっき液中に存在する「 $-X-S-$ 」構造を有する化合物と反応して、「 $-X'-S-Y'-$ 」〔式中 X' および Y' はそれぞれ独立して、炭素原子、窒素原子、硫黄原子および酸素原子からなる群から選択される原子である〕構造の化合物を生じさせるような化合物をいう。該「 $-X'-S-Y'-$ 」構造の化合物は、電解銅めっき液に当初添加された「 $-X-S-Y-$ 」構造の化合物と同じであっても良いし、異なる化合物であっても良い。

好ましくは、チオール反応性化合物は脂肪族、脂環式化合物、芳香族または複素環式化合物のカルボン酸、ペルオクソ酸、アルデヒドおよびケトン、並びに過酸化水素からなる群から選択される1以上の化合物であり、より好ましくは、脂肪族または脂環式化合物のカルボン酸、ペルオクソ酸、アルデヒドおよびケトン、並びに過酸化水素からなる群から選択される1以上の化合物であり、さらにより好ましくは、脂肪族または脂環式化合物のカルボン酸、ペルオクソ酸、アルデヒドおよびケトンであって、脂肪族の場合は炭素数が1～6の前記化合物、脂環式化合物の場合は炭素数が3～7の前記化合物、並びに過酸化水素からなる群から選択される1以上の化合物である。上記の「脂肪族」とは、任意の置換基で置換され、または非置換の、飽和または不飽和、直鎖または分岐鎖の脂肪族をいう。また、「脂環式化合物、芳香族または複素環式化合物」とは、任意の置換基で置換された、または非置換の前記化合物をいう。

【0021】

本発明のチオール反応性化合物として好ましいカルボン酸はギ酸、プロピオン酸、酪酸、イソ酪酸、吉草酸、イソ吉草酸、シュウ酸、マロン酸、琥珀酸、グルタル酸、アジピン酸、アクリル酸、メタアクリル酸、クロトン酸、マレイン酸、フマル酸、シトラコン酸、メサコン酸であり、より好ましくはギ酸であり；好ましいペルオクソ酸としては過ギ酸、過酢酸、ペルオキシプロピオン酸、ペルオキシブタン酸、ペルオキシペンタン酸が挙げられ；好ましいアルデヒドとしては、ホルムアルデヒド、グルタルアルデヒド、アセトアルデヒド、プロピオンアルデヒド、アクリルアルデヒド、ブチルアルデヒド、バレルアルデヒド、マロンアル

デヒド、スクシナルデヒド、グリオキサールが挙げられ、より好ましくは、ホルムアルデヒド、グルタルアルデヒドであり；好ましいケトンとしては、アセトン、メチルエチルケトン、ジエチルケトンが挙げられる。

【0022】

理論に拘束されるのは望まないが、チオール反応性化合物がカルボン酸、ペルオクソ酸、アルデヒド、過酸化水素の場合には、電解銅めっき液中に生じた「 $-X-S^-$ 」構造を有する化合物が酸化されて、「 $-X'-S-S-Y'-$ 」〔式中 X' および Y' はそれぞれ独立して、炭素原子、窒素原子、硫黄原子および酸素原子からなる群から選択される原子である〕構造となることにより、「 $-X-S^-$ 」構造を有する化合物を低減するものと考えられる。また、チオール反応性化合物がアルデヒド、ケトンの場合には、これらが電解銅めっき液中に生じた「 $-X-S^-$ 」構造を有する化合物と反応して、チオアセタールまたはケトンチオアセタールを形成し、これにより「 $-X-S^-$ 」化合物の濃度が低減される可能性が考えられる。但し、本発明におけるチオール反応性化合物による「 $-X-S^-$ 」構造を有する化合物の低減メカニズムは、上記反応に限定されるものではなく、「 $-X-S^-$ 」構造を有する化合物が低減されるのならば、任意の反応が可能である。

【0023】

本発明において、電解銅めっき液に添加されるチオール反応性化合物の量は、めっき外観の向上、ビアのフィリング性の向上といった目的に応じて、また、電解銅めっき液に添加される硫黄含有化合物の量、種類に応じて、さらに、例えば、使用される電極の種類、電流の負荷方法等の電解銅めっき処理の処理条件に応じて適宜設定される。一般的には、チオール反応性化合物は電解銅めっき液中に $1.0 \times 10^{-4} \sim 1.0 \times 10^{-1} \text{ mol/L}$ の濃度で添加され、好ましくは、 $1.0 \times 10^{-4} \sim 1.0 \times 10^{-2} \text{ mol/L}$ である。

【0024】

本発明において、チオール反応性化合物は、任意の時点で電解銅めっき液に添加されることができ、例えば、電解銅めっき液の建浴時、電解銅めっき処理中、電解銅めっき処理後のいずれであっても良い。また、添加の時点は、めっき液中

の「 $-X-S-$ 」構造を有する化合物の量をモニターし、該化合物が所定の量を超えた場合に添加しても良いし、所望のめっき性能が得られなくなったことを指標として添加することも可能である。

添加されるチオール反応性化合物は、化合物をそのまま、または水に溶解したものを添加しても良いし、他の添加剤と混合して添加しても良い。チオール反応性化合物がカルボン酸、ペルオクソ酸の場合には、酸またはペルオクソ酸として添加しても良いし、アルカリ化合物との塩、また、酸無水物を使用することもできる。

【0025】

本発明の電解銅めっき液の基本組成としては、公知の、通常の電解銅めっきに使用されるものであれば特に制限なく使用することができ、本発明の目的が達成される限りにおいては、適宜、基本組成の組成物の変更、濃度の変更、添加剤の添加等を行うことが可能である。例えば、硫酸銅めっきの場合には、硫酸銅めっき液は、硫酸、硫酸銅、水溶性塩素化合物を基本組成として含む水性溶液であり、該めっき液の基本組成は、公知の硫酸銅めっきに用いられているものであれば特に制限なく使用することができる。

【0026】

硫酸銅めっき液中の硫酸濃度は、通常、 $30 \sim 400 \text{ g/L}$ であり、好ましくは $170 \sim 210 \text{ g/L}$ である。例えば、硫酸濃度が 30 g/L 未満の場合には、めっき浴の導電性が低下するため、めっき浴に通電することが困難になる。また、 400 g/L を越える場合には、めっき浴中の硫酸銅の溶解を妨げることとなり、硫酸銅の沈澱を招くこととなる。

硫酸銅めっき液中の硫酸銅濃度は、通常、 $20 \sim 250 \text{ g/L}$ であり、好ましくは $60 \sim 180 \text{ g/L}$ である。例えば、硫酸銅濃度が 20 g/L 未満となる場合には、被めっき物である基体への銅イオンの供給が不十分となり、正常なめっき皮膜を析出させることが不可能になる。また、硫酸銅を 250 g/L を越えて溶解させることは困難である。

【0027】

硫酸銅めっき液中に含まれる水溶性塩素化合物としては、公知の硫酸銅めっき

に用いられているものであれば特に制限なく使用することが出来る。該水溶性塩素化合物としては、例えば、塩酸、塩化ナトリウム、塩化カリウム、塩化アンモニウム等を挙げることが出来るが、これらに限定されるものではない。水溶性塩素化合物は1種類のみを使用しても良いし、2種類以上を混合して使用してもよい。

本発明で使用される硫酸銅めっき液に含まれる、該水溶性塩素化合物の濃度は、塩素イオン濃度として、通常は10～200mg/Lであり、好ましくは30～80mg/Lである。例えば、塩素イオン濃度が10mg/L未満となる場合には、光沢剤、界面活性剤等が正常に作用しにくくなる。また、200mg/Lを越える場合には、陽極からの塩素ガスの発生が多くなるため好ましくない。

【0028】

本発明で使用される電解銅めっき液には、任意に、界面活性剤が含まれることができる。界面活性剤としては、通常、電解銅めっき溶液の添加剤として使用される、公知の任意の界面活性剤を使用することができる。好ましくは、界面活性剤としては、以下(9)～(13)の構造を有する化合物が挙げられるが、これらに限定されるものではない。

(9) $\text{HO}-(\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{O})_a-\text{H}$ (式中、 $a=5\sim 500$ の整数である)；

(10) $\text{HO}-(\text{CH}_2-\text{CH}(\text{CH}_3)-\text{O})_a-\text{H}$ (式中、 $a=5\sim 200$ の整数である)；

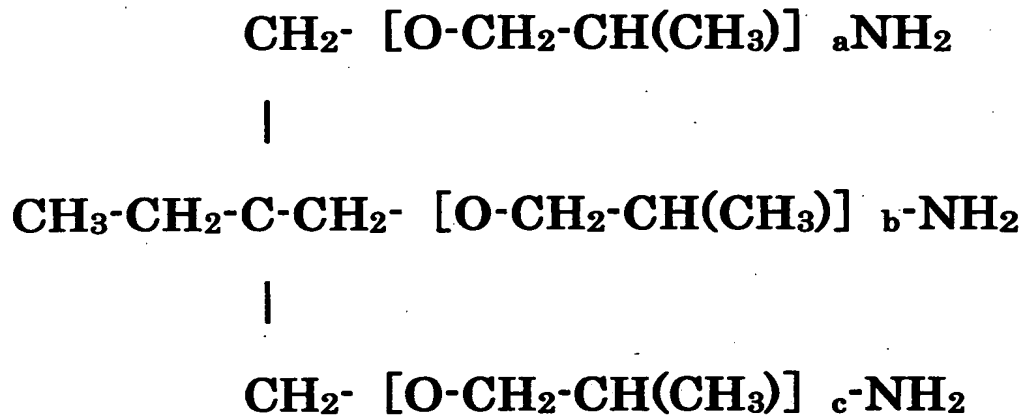
(11) $\text{HO}-(\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{O})_a-(\text{CH}_2-\text{CH}(\text{CH}_3)-\text{O})_b-(\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{O})_c-\text{H}$ (式中、 a および c は整数であって、 $a+c=5\sim 250$ の整数であり、 $b=1\sim 100$ の整数である)；

(12) $-(\text{NH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2)_n-$ (式中、 $n=5\sim 500$ である。)；
および

【0029】

(13)

【化1】



(式中、a, b, cは5～200の整数である)

【0030】

本発明で使用される界面活性剤は、1種類のみを使用しても2種類以上を混合して使用してもよい。本発明で使用される界面活性剤は、例えば0.05～10 g/L、好ましくは0.1～5 g/Lの範囲で使用することができる。めっき液中の濃度が0.05 g/L以下の場合には、湿潤効果が不十分となるために、めっき皮膜に多数のピンホールを生じ、正常なめっき皮膜を析出させることが困難になる。10 g/Lを越えても、それに見合う効果の向上はほとんど得られないので、経済的観点から好ましくない。

【0031】

本発明の電解銅めっき方法に供される基体は、電解銅めっき方法における条件に耐え得るものであって、めっきにより金属層が形成されるものであれば、任意の材質および形状の基体を使用することができる。材質としては、樹脂、セラミック、金属等が挙げられるがこれらに限定されるものではない。例えば、樹脂から成る基体としては、プリント配線板が挙げられ、セラミックから成る基体としては、半導体用ウエハーが挙げられるがこれらに限定されるものではない。金属としては、例えば、シリコン等が挙げられるがこれらに限定されるものではない。金属からなる基体としては、シリコンウエハーが挙げられるがこれらに限定されるものではない。本発明の電解銅めっき方法は、特に、ピアホールを充填するのに優れることから、本発明に供される基体としては、スルーホール、ピアホー

ル等を有する基体が好ましく、より好ましくは、スルーホールおよび／またはビアホールを有するプリント配線板またはウエハーである。

【0032】

基体を使用される樹脂としては、例えば、高密度ポリエチレン、中密度ポリエチレン、分岐低密度ポリエチレン、直鎖状低密度ポリエチレン、超高分子量ポリエチレン等のポリエチレン樹脂、ポリプロピレン樹脂、ポリブタジエン、ポリブテン樹脂、ポリブチレン樹脂、ポリスチレン樹脂等のポリオレフィン樹脂；ポリ塩化ビニル樹脂、ポリ塩化ビニリデン樹脂、ポリ塩化ビニリデンー塩化ビニル共重合体樹脂、塩素化ポリエチレン、塩素化ポリプロピレン、テトラフルオロエチレンなどのハロゲン含有樹脂；AS樹脂；ABS樹脂；MBS樹脂；ポリビニルアルコール樹脂；ポリアクリル酸メチルなどのポリアクリル酸エステル樹脂；ポリメタアクリル酸メチルなどのポリメタアクリル酸エステル樹脂；メタアクリル酸メチルースチレン共重合体樹脂；無水マレイン酸ースチレン共重合体樹脂；ポリ酢酸ビニル樹脂；プロピオン酸セルロース樹脂、酢酸セルロース樹脂等のセルロース樹脂；エポキシ樹脂；ポリイミド樹脂；ナイロンなどのポリアミド樹脂；ポリアミドイミド樹脂；ポリアリレート樹脂；ポリエーテルイミド樹脂；ポリエーテルエーテルケトン樹脂；ポリエチレンオキサイド樹脂；PET樹脂などの各種ポリエステル樹脂；ポリカーボネート樹脂；ポリサルホン樹脂；ポリビニルエーテル樹脂；ポリビニルブチラール樹脂；ポリフェニレンオキサイドなどのポリフェニレンエーテル樹脂；ポリフェニレンサルファイド樹脂；ポリブチレンテレフタレート樹脂；ポリメチルペンテン樹脂；ポリアセタール樹脂；塩ビー酢ビコポリマー；エチレンー酢ビコポリマー；エチレンー塩ビコポリマー；等およびこれらのコポリマーならびにブレンドのような熱可塑性樹脂、エポキシ樹脂；キシレン樹脂；グアナミン樹脂；ジアルルフタレート樹脂；ビニルエステル樹脂；フェノール樹脂；不飽和ポリエステル樹脂；フラン樹脂；ポリイミド樹脂；ポリウレタン樹脂；マレイン酸樹脂；メラミン樹脂；尿素樹脂；等の熱硬化性樹脂、並びにこれらの混合物が挙げられるが、これらに限定されない。好ましい樹脂としては、エポキシ樹脂、ポリイミド樹脂、ビニル樹脂、フェノール樹脂、ナイロン樹脂、ポリフェニレンエーテル樹脂、ポリプロピレン樹脂、フッ素系樹脂、AB

S樹脂が挙げられ、より好ましくは、エポキシ樹脂、ポリイミド樹脂、ポリフェニレンエーテル樹脂、フッ素系樹脂、ABS樹脂であり、さらにより好ましくは、エポキシ樹脂、およびポリイミド樹脂である。また、樹脂基体は、単独の樹脂からなるものであってもよく、また複数の樹脂からなるものでもよい。また、他の基体上に樹脂が塗布、または積層されたような複合物であっても良い。また、本発明で使用可能な樹脂基体は、樹脂成型物に限定されず、樹脂間にガラス繊維強化材等の補強材を介在させた複合物であってもよく、或いはセラミックス、ガラス、シリコン等の金属等の各種の素材からなる基材に樹脂による皮膜を形成したものであってもよい。

【0033】

基体材料として使用可能なセラミックとしては、アルミナ (Al_2O_3) ステアタイト ($MgO \cdot SiO_2$)、フォルステライト ($2MgO \cdot SiO_2$)、ムライト ($3Al_2O_3 \cdot 2SiO_2$)、マグネシア (MgO)、スピネル ($MgO \cdot Al_2O_3$)、ベリリア (BeO) をはじめとする酸化物系セラミックスや、窒化アルミニウム、炭化ケイ素などの非酸化物系セラミックス、さらにはガラスセラミックスをはじめとする低温焼成セラミックスなどが挙げられるがこれらに限定されるものではない。

【0034】

本発明の電解銅めっき法に供される基体は、電解銅めっきに先立って被めっき部分が導電化処理されることとなる。例えば、本発明の方法によりMVHを電解銅めっきにより金属銅で充填する場合には、まず、MVHの内面が導電化されることとなる。この導電化処理は、公知の、任意の導電化方法を用いて行われることができ、導電化方法としては、例えば、無電解銅めっき、ダイレクトプレーティング方法、導電性微粒子吸着処理、気相めっき法等の各種の方法が挙げられるがこれらに限定されるものではない。

【0035】

本発明の電解銅めっき方法においては、めっき温度（液温）はめっき浴の種類に応じて適宜設定されることとなるが、通常、 $10 \sim 40^\circ C$ であり、好ましくは $20 \sim 30^\circ C$ である。めっき温度が $10^\circ C$ より低い場合には、めっき液の導電性

が低下するため、電解時の電流密度を高くすることが出来ず、めっき皮膜の成長速度が遅くなり、生産性が低下する。また、めっき温度が40℃より高い場合には、光沢剤が分解する恐れがあり好ましくない。

本発明の電解銅めっき方法においては、例えば、直流電流、PPR (Pulse Periodic Reverse) 電流など、任意の種類の電流を使用できる。適用される陽極電流密度はめっき浴の種類に応じて適宜設定されることとなるが、通常、 $0.1 \sim 10 \text{ A/dm}^2$ 、好ましくは $1 \sim 3 \text{ A/dm}^2$ である。 0.1 A/dm^2 未満の場合には陽極面積が大きすぎて経済的ではなく、また、 10 A/dm^2 より大きい場合には陽極からの電解中の酸素発生により、光沢剤成分の酸化分解量が増加するので好ましくない。

【0036】

本発明の電解銅めっき方法においては、可溶性陽極、不溶性陽極など任意の種類の電極を使用できる。例えば、可溶性陽極としては含リン銅陽極が挙げられ、不溶性陽極としては、酸化イリジウム、白金張りチタン、白金、グラファイト、フェライト、二酸化鉛および白金族元素酸化物をコーティングしたチタン、ステンレススチール等の材質の陽極が挙げられるがこれらに限定されるものではない。

本発明のめっき方法では、めっき液に空気または酸素を通過させ、めっき液中の溶存酸素濃度を高めることが好ましい。理論に拘束されるのは望まないが、めっき液中の溶存酸素は酸化剤として機能して、該めっき液中の $-X-S-$ 構造を有する化合物を低減させるものと考えられる。めっき液中の溶存酸素濃度を高める方法としては、空気または酸素でのめっき液のバブリングが好ましく、該バブリングはめっき液を攪拌する態様のものであっても良いし、攪拌とは関係なく行われるものであっても良い。また、めっき液中の溶存酸素濃度を高めるバブリングは、電解めっき処理中に行われても良いし、めっき処理の休止中に行われても良い。

本発明のめっき方法では、攪拌を行なうことは差し支えなく、被めっき物表面への銅イオンおよび添加剤の供給を均一化するために攪拌を行なうことが好ましい。攪拌方法としては、エアー攪拌や噴流が使用できる。めっき液中の溶存酸素

を増加させるという観点から、空気による攪拌が好ましい。また、噴流で攪拌を行う場合にも、空気による攪拌を併用しても良い。更に、あけ替え濾過、循環濾過を行なうこともでき、特に濾過器でめっき液を循環濾過することが好ましく、これによりめっき液の温度を均一化し、且つめっき液中のゴミ、沈澱物等を除去することができる。

【0037】

本発明の電解銅めっき方法により、基体上に銅層を有する複合材料が得られる。本発明の電解銅めっき液を用いて電解銅めっきを行うと、得られる複合材料の銅層は粒塊を生じておらず、ビアを充填する場合には、空隙のないビアの充填が達成されることとなる。

以下、実施例によって本発明を詳述するが、該実施例は本発明の範囲を限定するものではない。

【0038】

【実施例】

実施例1 (MPSがめっき外観に及ぼす影響)

蒸留水に以下の薬物を溶解し、電解銅めっき液を作成した：硫酸銅・5水和物 200 g/L、硫酸 100 g/L、塩素 50 mg/L、ビス(3-スルホプロピル)ジスルフィドジソーダ (SPS) 溶液 (1 g/L) 1.5 mL/L、界面活性剤溶液 (125 mL/L) 15 mL/L。該電解銅めっき液に、3-メルカプト-1-プロパンスルホン酸ナトリウム塩 (MPS、東京化成社製) を 10~1000 μ g/L (0.056~5.6 μ mol/L) となるように添加した。該めっき液を用いて、浴容積 1.5 L、めっき浴温度 23℃、電流密度 2 ASD、含リン銅可溶性陽極で、堆積物厚さ 20 μ m となるように基体を電解銅めっき処理した。基体としては、100 μ m の直径/80 μ m の深さのマイクロビアホールを有する評価基板が使用された。基板の前処理開始から乾燥終了までの操作過程を表1に示す。

【0039】

【表1】

表1:めっき処理工程

| 処理 | 温度 | 時間 |
|-----------|-----|-----|
| メタノールディップ | 室温 | 30秒 |
| 水洗 | 45℃ | 3分 |
| アルカリ脱脂 | 室温 | 1分 |
| 水洗 | 23℃ | 1分 |
| ソフトエッチ | 室温 | 1分 |
| 水洗 | 23℃ | 1分 |
| 10%硫酸処理 | 室温 | 1分 |
| 電解銅めっき処理 | 23℃ | 50分 |
| 水洗 | 室温 | 1分 |
| 防錆処理 | 23℃ | 30秒 |
| 水洗 | 室温 | 1分 |
| 乾燥 | | |

【0040】

電解銅めっき処理後、目視にてめっき外観を観察し、外観評価用の標準プレートと比較することにより評価を行った。結果を表2に示す。

【0041】

【表2】

表2

| MPS濃度($\mu\text{g/L}$) | 10 | 100 | 200 | 300 | 500 | 1000 |
|--------------------------|----|-----|-----|-----|-----|------|
| 外観 | 光沢 | 光沢 | 半光沢 | 半光沢 | 艶消し | 艶消し |

【0042】

MPS濃度とめっき外観との関係について評価したところ、 $200\mu\text{g/L}$ 以上の濃度において光沢不良が確認され、 $500\mu\text{g/L}$ 以上では外観は艶消しとなった。これにより、めっき液中のMPS濃度を一定以下に管理することにより、めっき外観を良好に維持できることが明らかとなった。

【0043】

実施例2 (MPSがフィリング性に及ぼす影響)

MPS濃度を $0\sim 100\mu\text{g/L}$ ($0\sim 0.56\mu\text{mol/L}$) に変更したこ

とを除き、実施例1と同様の条件で電解銅めっきを行い、ビアにおける金属析出を評価した。

図1に、各MPS濃度における、めっき後のビアの断面写真を示す。この結果、MPSの増加と共に、付きまわりの低下が認められた。また、MPS濃度の増加と共にフィリング性の低下が認められ、MPS濃度が $25\mu\text{g/L}$ 以上になるとビアの充填が不十分になった。

【0044】

実施例3（ホルムアルデヒドによるフィリング性の改善効果）

MPS濃度を50または $100\mu\text{g/L}$ にし、ホルムアルデヒドを 72mg/L 添加したことを除き、実施例2と同様の条件で電解銅めっきを行い、ビアにおける金属析出を評価した。

図2に、各MPS濃度における、めっき後のビアの断面写真を示す。ホルムアルデヒドが添加されている実施例3においては、MPS濃度が $50\mu\text{g/L}$ の場合には、ほぼ完全なビアのフィリング性を示しており、 $100\mu\text{g/L}$ の場合であっても、 $50\mu\text{g/L}$ の場合より低いものの、ほぼ完全なフィリング性が認められた。一方、ホルムアルデヒドを含まない実施例2においては、MPS濃度が50または $100\mu\text{g/L}$ の場合に、ビアのフィリング性が低下していたのは上述の通りである。よって、ホルムアルデヒドはMPSに起因するビアのフィリング性の低下を回復させる効力を有することが明らかとなり、ホルムアルデヒドの添加により電解銅めっき液を管理できることが明らかとなった。

【0045】

【発明の効果】

以上、説明したように、本発明は、硫黄含有化合物およびチオール反応性化合物を含む電解銅めっき液を使用することにより、前記硫黄含有化合物の分解物である「 —X—S— 」構造を有する化合物の濃度を低減させることができ、これにより、めっき外観の悪化を生じさせず、また、ビアのフィリング性を低下させないことを可能にした。また、硫黄含有化合物を含む電解銅めっき液中の「 —X—S— 」構造を有する化合物の濃度を、チオール反応性化合物を添加するという簡易な方法で管理することにより、外観の悪化を生じさせず、また、ビアのフィリ

ング性を低下させないように電解銅めっき液を維持管理することが容易となった。

【図面の簡単な説明】

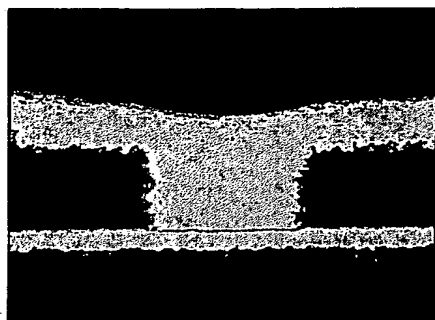
【図1】 図1は、MPSによるビアのフィリング性の低下を示す、めっき処理後のビアの断面の顕微鏡写真である。

【図2】 図2は、ホルムアルデヒドの添加による、ビアのフィリング性の回復を示す、めっき処理後のビアの断面の顕微鏡写真である。

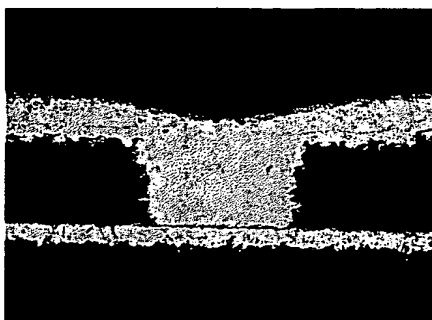
【書類名】 図面

【図1】

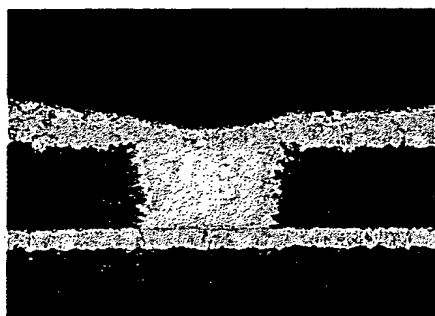
MPSによるビアのフイリング性の低下



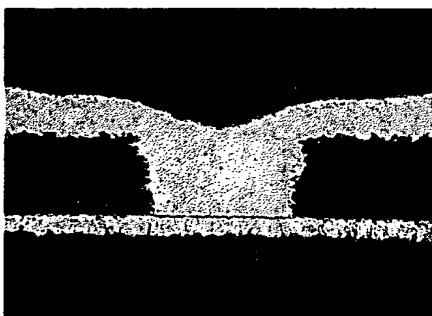
MPS : 0 $\mu\text{g/L}$



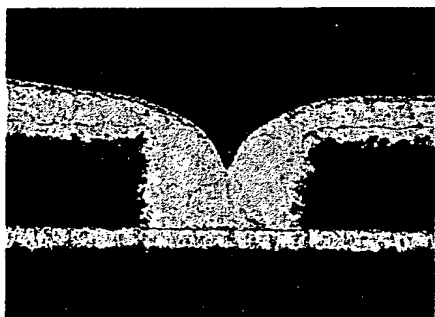
MPS : 10 $\mu\text{g/L}$



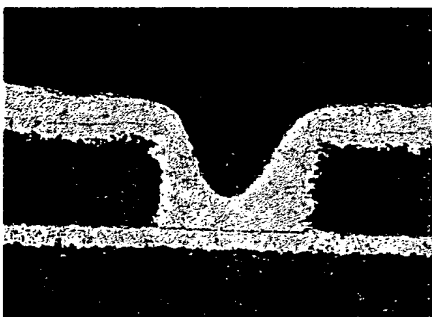
MPS : 15 $\mu\text{g/L}$



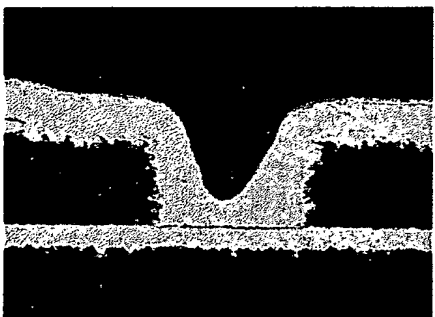
MPS : 20 $\mu\text{g/L}$



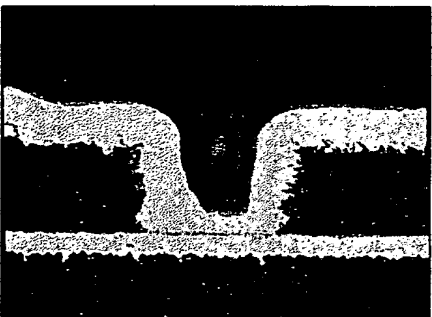
MPS : 25 $\mu\text{g/L}$



MPS : 50 $\mu\text{g/L}$



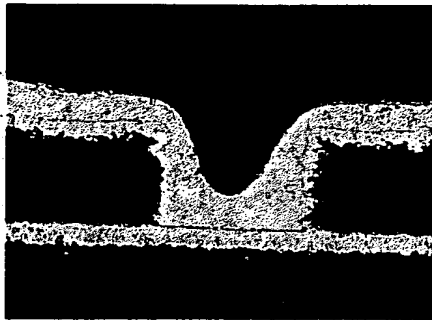
MPS : 75 $\mu\text{g/L}$



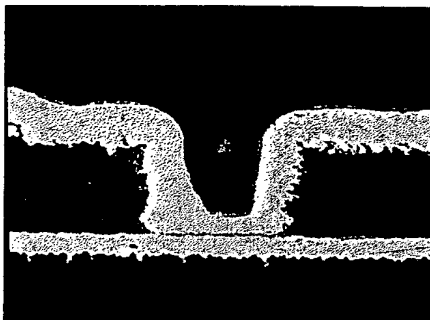
MPS : 100 $\mu\text{g/L}$

【図 2】

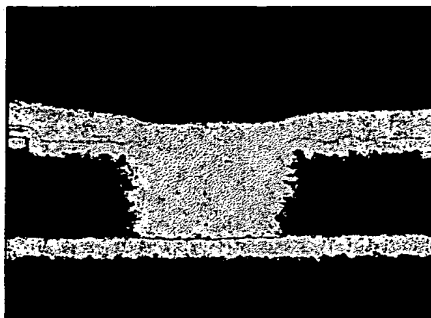
ホルムアルデヒドによるフィリング性の回復



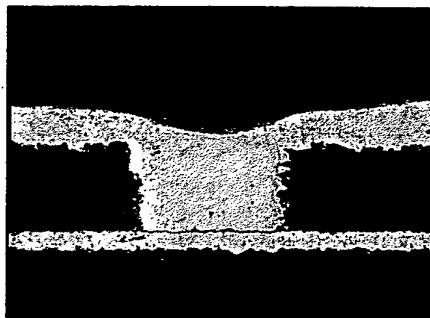
MPS : 50 $\mu\text{g/L}$



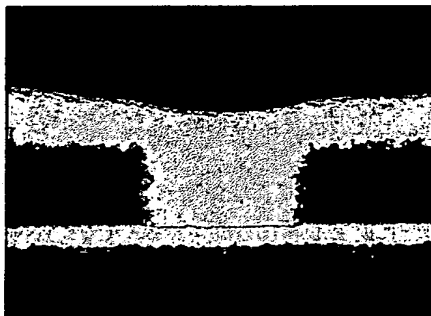
MPS : 100 $\mu\text{g/L}$



ホルムアルデヒド添加 (MPS:50 $\mu\text{g/L}$)



ホルムアルデヒド添加 (MPS:100 $\mu\text{g/L}$)



MPS : 0 $\mu\text{g/L}$

【書類名】 要約書

【要約】

【課題】 電解銅めっき液および電解銅めっき液の管理方法を提供する。

【解決手段】 $-X-S-Y-$ 構造（式中、XおよびYはそれぞれ独立して、水素原子、炭素原子、硫黄原子、窒素原子および酸素原子からなる群から選択される原子であり、XおよびYは炭素原子の場合のみ同一となりうる。）を有する化合物およびチオール反応性化合物を含む電解銅めっき液であって、該めっき液を使用することにより、めっき金属の析出、およびビアのフィリング性が良好になる。

【選択図】 なし

出 願 人 履 歴 情 報

識別番号 [591138566]

1. 変更年月日 1999年12月 8日
[変更理由] 住所変更
住 所 東京都中央区東日本橋2丁目28番5号
氏 名 日本リーロナル株式会社
2. 変更年月日 2001年 8月21日
[変更理由] 住所変更
住 所 東京都千代田区三番町6番地3
氏 名 日本リーロナル株式会社

特2000-387865

認定・付加情報

| | |
|---------|---------------|
| 特許出願の番号 | 特願2000-387865 |
| 受付番号 | 50001646761 |
| 書類名 | 特許願 |
| 担当官 | 第七担当上席 0096 |
| 作成日 | 平成12年12月21日 |

<認定情報・付加情報>

【提出日】 平成12年12月20日

次頁無